

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-083764

(43)Date of publication of application : 17.03.1992

(51)Int.Cl.

C04B 35/66 // B22D 11/10

(21)Application number : 02-193860

(71)Applicant : SHINAGAWA REFRACT CO
LTD
NKK CORP

(22)Date of filing : 24.07.1990

(72)Inventor : YAMAMURA TAKASHI
HAMAZAKI YOSHIHISA
KATAYAMA MUNEYOSHI
ENOKI KIYOTAKA
NISHI MASAOKI
YAMAGUCHI ATSUSHI

(54) CASTING MATERIAL FOR THERMOSETTING CONDUIT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a casting material used in lining of a vessel for melted metal of furnace conduit and having high strength and corrosion resistance by adding sodium silicate glass having specific grain size and specific amount of water to a refractory aggregate containing refractory fine powder and refractory ultrafine powder at specific amounts.

CONSTITUTION: 0.1-2.0 pts.wt. sodium silicate glass having grain size controlled to 0.5-3.0mm and prescribed amount of water are added to 100 pts.wt. refractory aggregate containing ≥ 5 pts.wt. refractory fine powder having 0.3mm-10 μ diameter and 8-20 pts.wt. refractory ultrafine powder having $\leq 10\mu$ average grain diameter in 100 pts.wt. refractory aggregate and being ≥ 25 pts.wt. in total amount of the above-mentioned refractory fine powder and refractory ultrafine powder to provide a casting material for thermosetting conduit. The casting material has flow property

capable of carrying out casting application at ordinary temperature and is reduced in change with the passage of time after producing the material and cured in short time by heating after application to provide the casting material for thermosetting conduit.

⑫ 公開特許公報(A)

平4-83764

⑤Int.Cl.⁵
C 04 B 35/66
// B 22 D 11/10

識別記号
3 1 0
R
G
J
庁内整理番号
7158-4G
7158-4G
6411-4E

⑬公開 平成4年(1992)3月17日

審査請求 有 請求項の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 熱硬化性樋用流し込み材

⑮特 願 平2-193860

⑯出 願 平2(1990)7月24日

⑰発明者 山村 隆 岡山県岡山市四御神700-121
⑰発明者 浜崎 佳久 岡山県岡山市浜野4-8-21
⑰発明者 片山 棟義 岡山県岡山市津高502-2
⑰発明者 榎木 清隆 岡山県備前市福田381-67
⑰発明者 西 正明 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
⑰発明者 山口 篤 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
⑰出願人 品川白煉瓦株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
⑰出願人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号
⑰代理人 弁理士 曾我 道照 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化性樋用流し込み材

2. 特許請求の範囲

耐火性骨材100重量部に0.3mm~10mmの耐火性微粉末を5重量部以上含有し、平均粒子径10μm以下の耐火性超微粉末を8~20重量部含有してなり、且つ前記耐火性微粉末と耐火性超微粉末の合計量が25重量部以上である耐火性骨材100重量部に対し、0.5~3.0mmに粒度調整した珪酸ソーダガラスを0.1~2.0重量部並びに所定量の水を含有してなることを特徴とする熱硬化性樋用流し込み材。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は高炉罐等の熔融金属容器の内張りを使用される高強度、高耐食性を有する熱硬化性樋用流し込み材に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、高炉罐、取鍋、タンディッシュ等の熔融

金属容器の内張り材料の施工方法としては、スタンプ施工、振動施工、流し込み施工等が知られている。このうち、スタンプ施工については、その材料は所謂熱硬化性であり、材料製造時に所定のバインダー、水分を添加し混練したものであり、大掛かりな施工装置が不必要で施工現場で即使用できるものである。しかし、施工体として緻密な組織が得られず、耐食性も不十分である。

従って、最近では流し込み施工が主体となっている。流し込み施工の材料としては、粒度調整された耐火原料の配合物に、低水分化を図るべく適性な分散剤及び乾燥助剤としての金属A₂O₃粉を添加し、更に、硬化剤として2~10%程度のアルミナセメントを添加してなるものが主体である。

流し込み施工では、施工現場でこの材料に適性な水を加え、ミキサーで混練し適性な流動性をもたせ、棒状パイプレーター等で振動を加え充填していくものである。

この施工法には、材料、施工法の両面において下記のような問題がある：

①硬化剤にアルミナセメントを使用するため
CaOが入り、マトリックスの低融点化が起こり、
耐食性の低下を来す；

②アルミナセメントの使用、及び施工体が低気孔率、低通気性となるため、乾燥時に爆裂が生じ易い。そのため、通常は乾燥助剤として金属アルミニウム粉が使用されている。この金属アルミニウム粉の添加は乾燥に対しては有効であるが、施工体に亀裂が生じ易く、組織劣化を来す傾向にある；

③材料は施工現場で所定の水分を添加し、大型ミキサー、搬送装置を使用し混練、搬送を必要とするため、施工面では煩雑である。また、十分な混練ができず、組成の不均一性が生じ易い。

上記問題点の解決策として特開昭63-162579号公報が提唱されている。この熱硬化性不定型耐火物の材料自体は常温では硬化性をもたず、加熱により添加水分が蒸発して硬化するものであり、硬化に長時間を要する。また、硬化を早めるために急激に加熱すると亀裂が発生し易く、組織体とし

ラス粒を使用することにある。この珪酸ソーダガラス粒とは市販されている珪酸ソーダの原料であり、これをオートクレーブ処理した後、粉末珪酸ソーダあるいは液状珪酸ソーダとして市販されているものである。珪酸ソーダガラスは一般に特開昭51-100108号公報及び特開昭55-167182号公報に開示されているように微粉碎して不定形耐火物例えば吹付材、コーティング材、振動成形材のバインダー、即ち乾燥時のボンドマイグレーションによる爆裂抑制、他のバインダーの硬化剤として使用されている。

この種の珪酸ソーダガラスは難溶性ではあるが、例えばシリカゾル、アルミナゾル等のバインダー、及びSi、FeSiあるいはこれらを少量含むSiC並びに10 μ m以下のシリカフラワー等の超微粉と併用した場合、常温において少量溶出した珪酸ソーダガラスと反応し、製造後、流動性において経時変化を起こし、製造後からの日数が長い場合は流動性不良を起こし使用不可能となる。また、施工後、余った材料は次回施工時には使用できな

て充分とは言えない。

〔発明が解決しようとする課題〕

従って、本発明の目的は、常温において流し込み施工可能な流動性を有し、材料製造後の経時変化が少なく、施工後、加熱により短時間で硬化し、高強度、高耐食性を有する熱硬化性極用流し込み材を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

即ち、本発明は耐火性骨材100重量部中に0.3 μ m～10 μ mの耐火性微粉末を5重量部以上含有し、平均粒子径10 μ m以下の耐火性超微粉末を8～20重量部含有してなり、且つ前記耐火性微粉末と耐火性超微粉末の合計量が25重量部以上である耐火性骨材100重量部に対し、0.5～3.0 μ mに粒度調整した珪酸ソーダガラスを0.1～2.0重量部並びに所定量の水を含有してなることを特徴とする熱硬化性極用流し込み材に係る。

〔作 用〕

本発明の特徴は0.5～3.0 μ mの珪酸ソーダガ

くなる場合もあり原単価が高くなる。

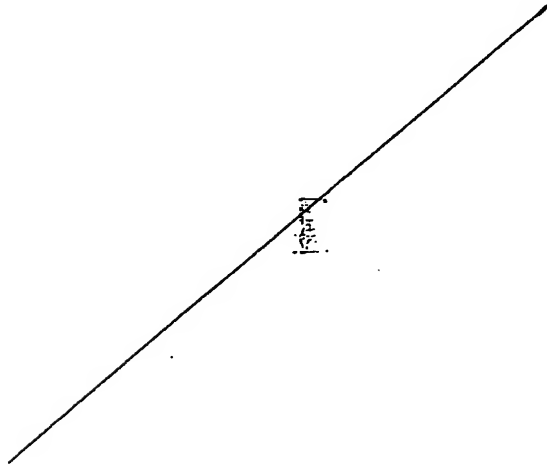
しかしながら、特に極用流し込み材の場合、緻密化のためには10 μ m以下の超微粉を8～20重量部は添加配合する必要がある、一般にSiCも使用される。

そこで、本発明者らは珪酸ソーダガラスの粒度に着目し、種々検討を行った結果、珪酸ソーダガラスの粒度の選定、即ち、粒度を粗くして使用することにより、常温では著しく反応性が遅れ、加熱により60～70℃より溶解が始まり、短時間で硬化することを見出した。

上記バインダーの特徴を活用した本発明の流し込み材は、常温においては製造後硬化することなく施工に必要とする流動性を保持し、加熱あるいは施工体の残熱によりバインダーである珪酸ソーダガラスのゲル化及び材料中に分散した超微粉の凝結作用あるいはSiC中のSi、FeSiとの反応により硬化するものである。

使用する珪酸ソーダガラスの粒度は0.5～3.0 μ mが好ましい。この粒度に限定した理由は

0.5mm未満を使用すると以下の第1表のデータからも判るように反応性が大きく、保存性が悪くなる。また、3.0mmを超えると、加熱時に溶解不足となりバインダー効果が発現しない。



第 1 表

			配合 1	配合 2	配合 3
組成重量 %	焼結アルミナ(10~5mm)		20	20	20
	焼結アルミナ(5~3mm)		30	30	30
	焼結アルミナ(3~0.3mm)		20	20	20
	SiC(-0.3mm)		15	15	15
	仮焼アルミナ(-10μm)		10	10	10
	粘土		2	2	2
	シリカフラワー		1	1	1
	ビッチペレット		2	2	2
	ヘキサメタリン酸ソーダ		+0.05	+0.05	+0.05
	珪酸ソーダ	2.0~0.5mm	+0.5		
ガラス	-0.5mm		+0.5		
	-0.074mm			+0.5	
添加水分量			+4.0	+4.0	+4.0
フロー値	混練直後		150	155	145
(mm)	10日後		140	約3時間後硬化	約1時間後硬化

次に、珪酸ソーダガラスの添加量としては、耐火性骨材100重量部に對し0.1~2.0重量部

が好ましい。0.1重量部未満ではバインダーとしての効果が少なく、2.0重量部を超えるとナトリウム等のアルカリ金属が増加し、材料の耐食性等を低下させる。また、使用する珪酸ソーダガラスの組成としては $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比2.5以上のものが好ましい。

本発明に使用する耐火性骨材としては電融アルミナ、焼結アルミナ、仮焼アルミナ、ボーキサイト、カイヤナイト、紅柱石、ムライト、ロー石、珪石、アルミナ-マグネシアスピネル、ジルコン、炭化珪素、窒化珪素、窒化珪素鉄、珪素、フェロシリコン、黒鉛、無定形炭素、ビッチ粉、粘土、ベントナイト、含水無定形シリカ、無水無定形シリカ等からなる群より選択し、必要に応じて1種または2種以上を併用することができる。この耐火性骨材100重量部のうち、0.3mm~10μmの耐火性微粉末が5重量部以上で、且つ平均粒子径が10μm以下の超微粉を8~20重量部で且つこれらの合計量が25重量部以上であることが必要である。0.3mm~10μmの耐火性微粉末が

5重量部未満であったり、耐火性超微粉末が8重量部未満であったり、合計量が25重量部未満であると、輸送中に微粉の分離が起こり易く、均一な混練物の供給ができない。そのため、施工現場においては均一な施工体ができず、組織ムラを来し、耐用性も低下する。また、耐火性超微粉末が8重量部未満では緻密な施工体を得られない。

本発明の流し込み材は、上記配合物に所定の流動性を与えるべく適正な添加水分を加え混練したものよりなるものである。ここで所定の流動性とは、施工現場で棒状パイプレーター等の振動により充填できる流動性であり、フロー値(JIS R2521耐火物用アルミナセメントのフロー試験に準じる)で130~140mm以上あれば充分である。

なお、本発明の熱硬化性不定形耐火物には通常の流し込み材に使用する分散剤が使用できる。分散剤としては、例えばアルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属フミン酸塩、ポリカルボン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、芳香族スルホン酸ナトリウム等、

及びこれらと同様な効果が得られる物質から1種または2種以上を選択して使用することができる。

〔実施例〕

実施例

第2表に示す配合割合の混合物に所定の水分を添加、混練後、本発明品1～3については混練物を保存し、10日後に40×40×160mmの形状枠に鋳込み、80℃で3時間加熱養生後、脱枠し、また、比較品については、混練後ただちに40×40×160mmの形状枠に鋳込み、20℃で24時間養生後脱枠し、それぞれ105℃で24時間乾燥後、第2表に記載の温度で焼成し、次に、強度及び見掛け孔率を測定した。

耐食性の評価は回転ドラム侵食試験装置に前記の操作により作成した試料を105℃で24時間乾燥後、セットし、1500℃で1時間スラグによる侵食を行った後、スラグを排出し、15分間強制冷却する操作を5回行った。使用スラグは高炉スラグで、1時間当たり1.2kg使用した。

その結果、本発明品は比較品に比較して強度、

見掛け孔率において同等以上であり、耐食性もアルミナセメントを使用しない等により優れるものである。

また、混練後から混練後10日経過したフロー値(JIS R2521耐火物用アルミナセメントのフロー試験に準じる)の低下は少なく、10日後でも充分施工可能な状態にあることが判る。

〔発明の効果〕

本発明の熱硬化性極用流し込み材は、材質面では熱硬化性であり、硬化剤としてアルミナセメントを使用しない等より高耐食性を有し、且つ高強度であり、炉材の耐久性が向上した。また、施工面では混練物の供給により現場での施工の省力化及び施工現場の粉塵、騒音抑制等の環境改善の効果大である。

特許出願人 品川白煉瓦株式会社
同 上 日本鋼管株式会社
代理人 曾我道照

温度	第2表 本発明品				比較品
	1	2	3	4	
乾燥アルミナ(10~5mm)	20	20	20	20	20
乾燥アルミナ(5~3mm)	30	30	30	30	30
乾燥アルミナ(3~0.3mm)	20	20	20	20	20
乾燥アルミナ(0.3mm)	15	15	15	15	15
SiC(-0.3mm)	10	10	10	10	10
乾燥アルミナ(-10μm)	2	2	2	2	2
粘土	1	1	1	1	1
シリカフラウー	2	2	2	2	2
ヒッチベレット					
ハイアルミナセメント	+0.2	+0.5	+0.8	+1.5	+0.05
乾燥ソーダガラス(0.3~2.0mm)	+0.05	+0.05	+0.05	+0.05	+0.05
ヘキサメタリン酸ソーダ	+4.0	+4.0	+4.0	+4.0	+4.0
添加水分	155	150	148	150	150
フロー値	143	140	138	140	60
10日後	40	45	60	70	100
105℃-24時間	90	130	150	140	100
1000℃-3時間	100	180	200	210	100
1500℃-3時間	13.0	13.9	14.1	14.0	13.1
105℃-24時間	15.8	16.1	16.5	16.6	16.5
1000℃-3時間	15.5	15.6	15.8	16.2	16.7
1500℃-3時間	3.5	4.0	5.0	5.5	6.0
平均侵食深さ(mm)					
耐食性					